

(19) BUNDESREPUBLIK **DEUTSCHLAND**



DEUTSCHES PATENT- UND MARKENAMT

Offenlegungsschrift _® DE 100 60 659 A 1

⑤ Int. Cl.⁷: F 16 S 1/04 B 01 J 35/10

(21) Aktenzeichen: 100 60 659.8 22) Anmeldetag: 6. 12. 2000 (43) Offenlegungstag: 5. 7.2001

(31) Unionspriorität:

11 347678

07. 12. 1999 JΡ

(71) Anmelder:

Denso Corp., Kariya, Aichi, JP

(74) Vertreter:

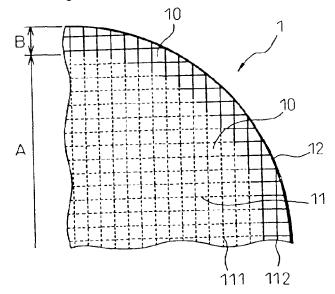
Tiedtke, Bühling, Kinne & Partner, 80336 München

② Erfinder:

Ito, Keiji, Kariya, Aichi, JP; Yamada, Masanori, Nishio, Aichi, JP; Nakanishi, Tomohiko, Nishio, Aichi, JP

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

- (A) Keramischer Wabenstrukturkörper und Verfahren zur Herstellung desselben
- Durch die Erfindung wird ein keramischer Wabenstrukturkörper, der zufriedenstellend einen Katalysator halten kann und der selbst bei Verwendung weitaus dünnerer Wände eine hervorragende mechanische Festigkeit zeigt, sowie ein Verfahren zur Herstellung desselben zur Verfügung gestellt. Der Strukturkörper umfasst Gitterwände (11), die eine große Anzahl als Fluidkanäle dienender Zellen (10) bilden und eine den Umfang der Gitterwände (11) bedeckende Außenwand (12). Der in der Nähe der Außenwand (12) gelegene Außenrandabschnitt (112) der Gitterwände (11) (Bereich B) enthält einen verdichteten Abschnitt, der eine geringere Porosität als ein innerhalb des Außenrandabschnitts (112) gelegener Innenrandabschnitt (111) der Gitterwände (11) (Bereich A) hat.



Beschreibung

Die Erfindung bezieht sich auf einen keramischen Wabenstrukturkörper, der beispielsweise als ein Katalysatorhalter zur Reinigung von Abgasen eines Verbrennungsmotors oder als ein Filter zur Reinigung von Wasser oder dergleichen zu verwenden ist, und auf Verfahren zur Herstellung desselben.

Mit dem Auftreten von strengeren Abgasvorschriften für Kraftfahrzeugmotoren wurde es in den letzten Jahren erforderlich, einen Katalysator zur Reinigung von Abgasen möglichst früh zu aktivieren, sodass Kohlenwasserstoffemissionen unmittelbar nach dem Start des Motors vermindert werden. Die Wärmekapazität des Katalysatorkomponenten aufweisenden keramischen Wabenstrukturkörpers zu senken, ist eine der Maßnahmen, die zum Einsatz kommen, um eine solche frühe Aktivierung des Katalysators zu ermöglichen. Dabei muss die Dicke der Zellwände des keramischen Wabenstrukturkörpers verringert werden. Allerdings nimmt die mechanische Festigkeit des Strukturkörpers mit abnehmender Dicke der Zellwände des Strukturkörpers ab.

Um die mechanische Festigkeit des Wabenstrukturkörpers zu verbessern, wird in der japanischen Offenlegungsschrift Nr. 62-6855 vorgeschlagen, die Poren der Außenwand und der aus Kanalzellen bestehenden Gitterwände in der Nähe der Außenwand mit Verstärkungsmaterialien geringerer Porosität zu füllen.

Der durch das obige Verfahren verstärkte Wabenstrukturkörper hat jedoch das Problem, dass er eine geringere Dauerhaftigkeit aufweist. Und zwar unterliegt der keramische Wabenstrukturkörper, wenn er als Katalysatorhalter für einen Katalysator zur Reinigung von Abgasen im Abgasrohr eines Motors gelegen ist, wiederholt Temperaturwechseln von einer niedrigen Temperatur bis zu einer hohen Temperatur. Während der Verwendung kommt es daher manchmal infolge der Temperaturvorbelastung zu einer Ablösung zwischen den Gitterwänden und den Verstärkungsmaterialien oder zu einem Temperaturwechselriss. Abgesehen davon kann die Ablösung und der Riss auch nach dem Brennprozess zur Herstellung des Körpers während des Abkühlvorgangs auftreten. Es wird angenommen, dass diese Schwierigkeiten durch die unterschiedlichen Wärmeausdehnungskoeffizienten der Gitterwände und der Verstärkungsmaterialien und die Diskontinuität zwischen den verstärkten und unverstärkten Bereichen hervorgerufen werden.

Wenn die Poren wie oben erwähnt mit Verstärkungsmaterialien gefüllt werden, hat das Verschwinden von zu der Oberfläche hin offenen Poren zudem einen kleineren Oberflächenbereich des Körpers zur Folge. Daher nimmt die Menge ab, in der ein Katalysator oder ein Träger mit großem Oberflächenbereich, der ein Medium zur Aufbringung eines Katalysators auf den Körper ist, gehalten wird, weswegen sich nur schwer eine zufriedenstellende Katalysewirkung erzielen lässt. Wenn die Poren mit Verstärkungsmaterialien gefüllt werden, werden darüber hinaus Alkalimetalle oder Erdalkalimetalle wie etwa K, Na, Ca usw. als Flusskomponente hinzugegeben, um die Bindungsfähigkeit mit der Matrix zu verbessern. Diese Materialien führen jedoch zu einer Erhöhung des Wärmeausdehnungskoeffizienten, was bei Verwendung der Verstärkungsmaterialien und sich wiederholenden Temperaturwechseln leicht zu einem Temperaturwechselriss oder einer Ablösung führt.

Angesichts der oben genannten Umstände ist es Aufgabe der Erfindung, einen keramischer Wabenstrukturkörper, der zufriedenstellend einen Katalysator halten kann und der selbst bei Verwendung weitaus dünnerer Wande eine hervorragende mechanische Festigkeit zeigt, sowie Verfahren zur Herstellung desselben zur Verfügung zu stellen.

Gemäß einer Ausgestaltung der Erfindung wird diese Aufgabe durch einen keramischen Wabenstrukturkörper gelöst, der Gitterwände, die eine große Anzahl als Fluidkanäle dienender Zellen bilden, und eine den Umfang der Gitterwände bedeckende Außenwand umfasst, wobei zumindest ein in der Nahe der Außenwand gelegener Außenrandabschnitt der Gitterwände, einen dichteren Abschnitt enthält, der eine geringere Porosität als ein innerhalb des Außenrandabschnitts gelegener Innenrandabschnitt der Gitterwände hat.

Es ist zu beachten, dass bei der Erfindung der Außenrandabschnitt der Gitterwände an sich dichter ausgeführt wird, ohne die herkömmlichen Verstärkungsmaterialien zu verwenden, sodass zumindest der Außenrandabschnitt der Gitterwände eine geringere Porosität als der Innenrandabschnitt hat. Daher wird der Außenrandabschnitt zu einem Verstärkungsabschnitt, der eine höhere mechanische Festigkeit als der Innenrandabschnitt mit höherer Porosität hat. Wenn die Gitterwände und die Außenwand dünner ausgeführt werden, um die Wärmekapazität des keramischen Wabenstrukturkörpers zu senken, wird daher die für den Gesamtkörper erforderliche mechanische Festigkeit aufgrund des zumindest im Außenrandabschnitt vorhandenen Verstärkungsabschnitts aufrechterhalten. Der Innenrandabschnitt kann dagegen wie üblich eine hohe Porosität haben.

Wie vorstehend erwähnt ist, wird die mechanische Festigkeit des Außenrandabschnitts durch Verringerung der Porosität an sich verbessert, ohne dass Verstärkungsmaterialien die Poren füllen. Daher können Poren beibehalten werden, die zu der Oberfläche des Außenrandabschnitts hin offen sind, und kann eine unebene Oberfläche und ein großer Oberflächenbereich sichergestellt werden. Wenn der keramische Wabenstrukturkörper als Katalysatorhalter verwendet wird, kann dadurch eine ausreichende Menge an gehaltenem Katalysator oder Träger sichergestellt werden. Der erfindungsgemäße keramische Wabenstrukturkörper kann somit zufriedenstellend einen Katalysator halten und selbst bei Verwendung weitaus dünnerer Wände eine hervorragende mechanische Festigkeit zeigen.

Gemäß einem bevorzugten Ausführungsbeispiel der Erfindung sollte der sich aus der folgenden Gleichung ergebende Wert ΔPr nicht weniger als 5% betragen:

 $\Delta Pr = -(Pout - Pin)/Pin,$

wobei Pout die Porosität des dichteren Abschnitts im Außenrandabschnitt der Gitterwände und Pin die Porosität des Innerandabschnitts der Gitterwände ist. Wenn der Wert ΔPr kleiner als 5% ist, besteht das Problem, dass der verdichtete Abschnitt keine ausreichende mechanische Festigkeit haben kann.

Die Dicke des Außenrandabschnitts der Gitterwände beträgt außerdem vorzugsweise nicht weniger als 1,2% des Abstands zwischen der Mitte des Körpers und der Innenseite der Außenwand. Wenn die Dicke kleiner als 1,2% ist, besteht das Problem, dass der Strukturkörper keine ausreichende mechanische Festigkeit haben kann. Darüber hinaus ist es vorzuziehen, dass die Porosität des dichteren Abschnitts im Außenrandabschnitt der Gitterwände allmählich von innen nach

außen abnimmt. Durch diesen Aufbau können plötzliche Änderungen der mechanischen Festigkeit im Grenzbereich zwischen dem Innen- und Außenrandabschnitt eingeschränkt werden und kann die Spannungskonzentration auf den Grenzbereich verringert werden.

Bei einem weiteren bevorzugten Ausführungsbeispiel der Erfindung sollte die Dicke der Gitterwände des Außenrandabschnitts 0 bis 400% größer als die des Innenrandabschnitts sein. Dieses Ausführungsbeispiel kann zur Verstärkung des Außenrandabschnitts zusammen mit der Verdichtung Verwendung finden. Wenn die Dicke im Außenrandabschnitt jedoch dünner als die des Innenrandabschnitts ist (wenn die Zahl kleiner als 0% ist), besteht die Gefahr, dass dadurch die Wirkung der infolge der erhöhten Dichte verbesserten mechanischen Festigkeit abnehmen kann. Wenn die Dicke im Außenrandabschnitt mehr als fünfmal so groß wie die des Innenrandabschnitts ist (wenn die Zahl größer als 400% ist), besteht dagegen die Gefahr, dass der Druckabfall beim Durchgang eines Fluids zunimmt.

Ferner ist es auch vorzuziehen, dass die Dicke der Gitterwände im Grenzbereich zwischen dem Innen- und Außenrandabschnitt allmählich von außen nach innen abnimmt. Durch diesen Aufbau können plötzliche Formänderungen im Grenzbereich zwischen dem Innen- und Außenrandabschnitt eingeschränkt werden und kann die Spannungskonzentration im Grenzbereich verringert werden.

10

65

Des weiteren liegt die Differenz des Wärmeausdehnungskoeffizienten zwischen dem Innen- und dem Außenrandabschnitt bei den Gitterwänden vorzugsweise innerhalb von $\pm 0.5 \times 10^{-6}$ °C. Wenn die Differenz nicht in diesem Bereich liegt, besteht das Problem, dass der Strukturkörper bei starken Temperaturwechseln gegenüber einem Temperaturwechselriss infolge einer Temperaturvorbelastung anfällig ist.

Darüber hinaus ist gemäß einer weiteren Ausgestaltung der Erfindung zur Herstellung des keramischen Wabenstrukturkörpers, der Gitterwände, die eine große Anzahl als Fluidkanäle dienender Zellen bilden, und eine den Umfang der
Gitterwände bedeckende Außenwand umfasst, wobei zumindest der in der Nähe der Außenwand gelegene Außenrandabschnitt der Gitterwände einen dichteren Abschnitt enthält, der eine geringere Porosität als der innerhalb des Außenrandabschnitts gelegene Innenrandabschnitt der Gitterwände hat, ein Verfahren vorgesehen, das dadurch gekennzeichnet
ist, dass auf zumindest den Außenrandabschnitt der Gitterwände des Körpers eine Schmelzpunktsenkungskomponente
aufgebracht wird, die den Schmelzpunkt eines den keramischen Wabenstrukturkörper bildenden Materials senkt, und der
sich ergebende Körper dann wärmebehandelt wird, um den dichteren Abschnitt auszubilden.

Es ist zu beachten, dass die Schmelzpunktsenkungskomponente bei diesem Verfahren auf den gewünschten Abschnitt aufgebracht wird und der sich ergebende Körper wärmebehandelt wird, um die Trennwand an sich in den dichteren Abschnitt umzuwandeln.

Die Schmelzpunktsenkungskomponente kann in Abhängigkeit von den Materialien, die den Strukturkörper bilden, geeignet ausgewählt werden. Wenn der Körper beispielsweise Cordierit umfasst, ist eine Komponente geeignet, die durch Erhöhung ihres Anteils den Schmelzpunkt des Cordierits senken kann. Als Schmelzpunktsenkungskomponente lassen sich geeigneterweise Talk, Aluminiumoxid, Kaolin, die Bestandteile des Cordierits sind, oder eine Mischung von diesen einsetzen. Als diese Komponente können aber auch Verunreinigungsbestandteile des Cordierits verwendet werden, wie etwa Eisen oder Titan. Der größere Verunreinigungsanteil senkt den Schmelzpunkt des Cordierits.

Um die Schmelzpunktsenkungskomponente auf den Außenrandabschnitt der Gitterwände aufzubringen, kann auf den gewünschten Abschnitt beispielsweise eine Lösungsgemisch der Schmelzpunktsenkungskomponente und eines Lösungsmittels aufgebracht werden. Das Lösungsmittel schließt verschiedene Lösungsmittel wie ein wasserhaltiges Lösungsmittel (Wasser usw.) oder ein nicht wasserhaltiges organisches Lösungsmittel ein.

Darüber hinaus können verschiedene Verfahren wie etwa Eintauchen, Aufsprühen usw. Anwendung finden, um das Lösungsgemisch auf den Strukturkörper aufzubringen. Der Körper, auf den die Schmelzpunktsenkungskomponente aufzubringen ist, kann ein nach Extrusion getrockneter oder nach dem Trocknen gebrannter Körper sein.

Nachdem die Schmelzpunktsenkungskomponente bei dem erfindungsgemäßen Verfahren auf den Außenrandabschnitt der Gitterwände des Körpers aufgebracht wurde, wird der sich ergebende Körper wärmebehandelt. Auf diese Weise nimmt die Porosität des Abschnitts ab, auf den die Schmelzpunktsenkungskomponente aufgebracht wurde, und bildet sich ein dichterer Abschnitt. Der Außenrandabschnitt der Gitterwände wird daher zu einem Verstärkungsabschnitt, der eine höhere mechanische Festigkeit als der Innenrandabschnitt hat.

Die dabei stattfindenden Mechanismen lassen sich wie folgt beschreiben:

Während des Brennens wird der Schmelzpunkt eines Abschnitts, der sich mit der Schmelzpunktsenkungskomponente in Kontakt befindet, gesenkt und wird der Abschnitt entsprechend der Brenntemperatur teilweise aufgeschmolzen. Ein solcher aufgeschmolzener Abschnitt dringt dabei in das Innere der Poren ein und füllt die Poren. Daher nimmt die Porosität in einem Abschnitt, auf den die Schmelzpunktsenkungskomponente aufgebracht wurde, ab und bildet sich ein dichter Abschnitt mit höherer mechanischer Festigkeit. Der erfindungsgemäße Strukturkörper mit dem dichteren Abschnitt lässt sich daher ohne Schwierigkeiten herstellen.

Bei einem Ausführungsbeispiel der Erfindung beträgt der Anteil an Alkalimetallen und Erdalkalimetallen, wie etwa K, Ha und Ca, in der Schmelzpunktsenkungskomponente zudem vorzugsweise weniger als 0,5%. Dadurch kann eine Erhöhung des Wärmeausdehnungskoeffizienten der Gitterwände eingeschränkt werden. Wenn der Anteil an Alkalimetallen und Erdalkalimetallen mehr als 0,5% beträgt, besteht das Problem, dass der sich ergebende dichtere Abschnitt unter einem Anstieg des Wärmeausdehnungskoeffizienten leidet, sodass er gegenüber einem Temperaturwechselriss anfällig wird.

Bei einem weiteren Ausführungsbeispiel der Erfindung wird die Schmelzpunktsenkungskomponente vorzugsweise auf den Außenrandabschnitt der Gitterwände auf eine Weise aufgebracht, bei der die Außbringungsmenge allmählich von innen nach außen zunimmt. In diesem Fall können die Gitterwände eine sich ändernde Diehte aufweisen, d. h. der äußere Abschnitt ist diehter als der innere Abschnitt. Dadurch kann die Spannungskonzentration eingeschränkt und eine deutlich verbesserte Haltbarkeit erzielt werden.

Darüber hinaus sieht die Erfindung einen keramischen Wabenstrukturkatalysator vor, bei dem von dem keramischen Wabenstrukturkörper eine Katalysatorkomponente gehalten wird.

Außerdem sieht die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung des keramischen Wabenstrukturkatalysators vor, bei dem

von dem keramischen Wabenstrukturkörper eine Katalysatorkomponente gehalten wird.

Da der erfindungsgemäße keramische Wabenstrukturkatalysator den in Hinblick auf die Eigenschaften überlegenen Strukturkörper aufweist, kann der Katalysator früh aktiviert werden und hat eine hervorragende Haltbarkeit.

Weitere Aufgaben, Merkmale und Vorteile der Erfindung ergeben sich aus der folgenden, auf die beigefügten Zeichnungen Bezug nehmenden Beschreibung. Es zeigen:

Fig. 1 eine perspektivische Ansicht eines Ausführungsbeispiels der Erfindung; und

Fig. 2 eine vergrößerte Ansicht mit Einzelheiten der Stelle M in Fig. 1.

BEISPIELE

10

In **Fig.** 1 und **Fig.** 2 ist ein bevorzugtes Ausführungsbeispiel eines keramischen Wabenstrukturkörpers gezeigt, der gemäß einem der erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung desselben hergestellt wurde.

Diese Beispiele zeigen einen keramischen Wabenstrukturkörper, der als ein Katalysatorhalter zur Reinigung von Abgasen zu verwenden ist, wobei das Keramikmaterial Cordierit ist.

Der in Fig. 1 und Fig. 2 gezeigte keramische Wabenstrukturkörper besteht aus Gitterwänden 11, die eine große Anzahl Zellen 10 bilden, die Fluidkanäle darstellen, und einer Außenwand 12, die den Umfang der Gitterwände 11 bedeckt. Wie in Fig. 2 gezeigt ist, enthalten die Außenwand 12 wie auch ein Außenrandabschnitt 112 der Gitterwände 11, der in der Nähe der Außenwand 12 gelegen ist (Bereich B) einen verdichteten Abschnitt, der eine geringere Porosität als ein Innenrandabschnitt 111 der Gitterwände 11 hat, der innerhalb des Außenrandabschnitts 112 gelegen ist (Bereich Λ).

Das Cordierit, das den Strukturkörper bildet, hat eine theoretische Zusammensetzung von $2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$. Die Zusammensetzung umfasst üblicherweise 49,0 bis 53,0 Gew.-% SiO_2 , 33,0 bis 37,0 Gew.-% Al_2O_3 und 11,5 bis 15,5 Gew.-% MgO. Üblicherweise werden bei der Formung eines Cordieritwabenstrukturkörpers als Ausgangsmaterialien für das Cordierit Talk ($Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$), Kaolin ($Al_2Si_2O_5(OH)_4$), Aluminiumoxid (Al_2O_3) und so weiter verwendet. Als Quellen für Si, Al oder Mg lassen sich auch passend verschiedene andere Verbindungen einsetzen. Solche Verbindungen schließen beispielsweise Oxid, Nitrid, Carbid, Borid, Hydroxid und Chlorid usw. ein, welche zumindest eines der Elemente Si, Al und Mg enthalten.

Bei diesen Beispielen wurden als Ausgangsmaterialien zur Herstellung des Cordierits Talk, Kaolin, Aluminiumoxid und Aluminiumhydroxidpulver verwendet und in einem solchen Verhältnis miteinander gemischt, dass die Zusammensetzung nach dem Brennen in der Nähe der theoretischen Zusammensetzung lag. Zu 100 Gew.-% der Ausgangsmaterialien wurden 2,8 Gew.-% Schmier- und Befeuchtungsmittel, 5,5 Gew.-% Bindemittel und eine angemessene Menge Wasser hinzugegeben und geknetet, um einen Körper zu erhalten. Das Schmier- und Befeuchtungsmittel war eine 5% Lösung aus Polyalkylenglykol und das Bindemittel Methylcellulose (wasserlöslich). Anschließend wurde der Körper durch Extrusion geformt, sodass eine Wabenform gebildet wurde, und dann getrocknet. Der Formkörper hatte eine Zylinderform. Bezüglich der Abmessungen betrug der Außendurchmesser der Außenwand 12 100 mm, die Länge 100 mm, die Dicke der Außenwand 12 0,3 mm und die Dicke der Gitterwände 11 60 um.

Dann wurde auf die Außenwand und den Außenrandabschnitt der Gitterwände des Strukturkörpers eine den Schmelzpunkt des den keramischer Wabenstrukturkörper bildenden Materials senkende Schmelzpunktsenkungskomponente aufgebracht und der sich ergebende Körper wärmebehandelt. Bei diesem Beispiel wurde als Schmelzpunktsenkungskomponente Talk verwendet, das eine Quelle für Si und Mg ist. Die Außbringung auf den Strukturkörper erfolgte unter Verwendung einer nicht wässrigen Lösung, in der der Talk dispergiert war.

Der Strukturkörper wurde im Einzelnen in diese Lösung eingetaucht, wobei die Längsrichtung der Zellen horizontal gehalten wurde. Der eingetauchte Strukturkörper wurde gedreht. Dadurch wurde die Lösung auf den gesamten Bereich B in **Fig.** 1 aufgebracht, d. h. auf die Außenwand und den Außenrandabschnitt der Gitterwände.

Danach wurde überschüssige Lösung, die die Fluidkanäle blockierte, durch ein Luftgebläse entfernt und der Körper getrocknet und dann wärmebehandelt. Die Wärmebehandlung erfolgte bei einer Temperatur, die nicht niedriger als der Schmelzpunkt des Aufbringungsabschnitts und niedriger als der Cordieritzusammensetzung war. Das Brennen erfolgte bei 1430°C für vier Stunden in Luft. Auf diese Weise ergab sich der sowohl die Außenwand 12 als auch einen Außenrandabschnitt 112 der Gitterwände 11 umfassende Bereich B, der einen dichteren Abschnitt mit geringerer Porosität als der einen Innenrandabschnitt 111 umfassende Bereich A aufwies.

Anschließend wurden die Eigenschaften des sich ergebenden Wabenstrukturkörpers 1 für den Bereich A und den Bereich B sowie für den Gesamtkörper gemessen. Außerdem wurde mit Ausnahme der Außbringung der Schmelzpunktsenkungskomponente mittels des gleichen Verfahrens wie bei diesem Beispiel ein Vergleichskörper hergestellt und seine Eigenschaften bestimmt.

Die ermittelten Ergebnisse sind in Tabelle 1 gezeigt. Die Porosität in Tabelle 1 wurde unter Verwendung eines Luftdurchlässigkeitsprüfgeräts bestimmt. Der Wärmeausdehnungskoeffizient wurde unter Verwendung eines Wärmeausdehnungskoeffizientenmessgeräts durch eine Messung in einem Bereich von Zimmertemperatur bis 800°C gemessen. Die Druckfestigkeit der A-Achse wurde unter Verwendung eines Autographengeräts bestimmt. Des weiteren wurde die isostatische Festigkeit durch ein Messgerät für die isostatische Festigkeit bestimmt.

60

Tabelle 1

Eigenschaften	Beispiel (mit Verdichtung)			Vergleichsbeispiel (ohne Verdichtung)		
	A-Bereich	B-Bereich	Gesamt	A-Bereich	B-Bereich	Gesamt
Porosität (%)	35	30	-	35	35	35
Wärmeausdehnungs- koeffizient (×10 ⁻⁶ /°C)	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Druckfestigkeit A-Achse (MPa)	5	12	_	5	6	-
Isostatische Festigkeit (MPa)	_	~	2,5	-	_	1,7

Es ist zu erkennen, dass zwischen dem Bereich A und dem Bereich B keine Differenz beim Wärmeausdehnungskoeffizienten vorliegt, dass der Bereich B aber dichter ist und eine um 5% geringere Porosität als der Bereich A aufweist. Die Druckfestigkeit in Richtung der A-Achse des Bereichs B ist daher etwa zweimal größer als die des Bereichs A, und die isostatische Festigkeit, die die Gesamtfestigkeit angibt, ist 50% größer als die des Vergleichskörpers.

Bei diesen Beispielen sind die Außenwand 12 und der Außenrandabschnitt 112 somit dichter ausgeführt, sodass sie eine geringere Porosität aufweisen. Daher stellt der Bereich B, der die Außenwand 12 wie auch den Außenrandabschnitt 112 umfasst, einen Verstärkungsabschnitt dar, der eine höhere mechanische Festigkeit als der Innenrandabschnitt höherer Porosität aufweist. Selbst wenn wie oben erwähnt die Dicke der Gitterwände 11 auf 60 µm verringert wird, bleibt daher aufgrund des Vorhandenseins des Verstärkungsabschnitts in der Außenwand 12 und dem Außenrandabschnitt 11 die für den Gesamtkörper erforderliche mechanische Festigkeit erhalten.

Darüber hinaus wird die mechanische Festigkeit der Außenwand und des Außenrandabschnitts durch die Ausbildung des dichteren Abschnitts verbessert, ohne dass Verstärkungsmaterialien die Poren füllen. Daher können die zu der Oberfläche des Außenrandabschnitts hin offenen Poren beibehalten werden und kann eine unebene Oberfläche und ein großer Oberflächenbereich sichergestellt werden. Dadurch lässt sich eine ausreichende Menge gehaltenen Katalysators oder Trägers sicherstellen. Dank des zufriedenstellenden Halts und der frühen Aktivierung lässt sich daher die Katalysatorwirkung deutlich verbessern.

Bei diesen Beispielen wurde als Schmelzpunktsenkungskomponente Talk verwendet. Jedoch lässt sich der Dichtegrad auch durch passende Auswahl von Parametern wie etwa die Art und Teilchengröße der Ausgangsmaterialien, das Lösungsmittel, die Lösungskonzentration und die Brenntemperatur usw. ändern. Wie sich aus dem (nicht gezeigten) Phasendiagramm ergibt, können für die Schmelzpunktsenkungskomponente auch andere Verbindungen als Talk verwendet werden, die die gleiche Wirkung wie der Talk haben.

Die Verbindungen schließen beispielsweise eine Si · Mg-Quelle wie etwa Serpentinit (Mg₃Si₂O₅(OH)₄), Chlorit und Forsterit (Mg₂Si₀O₄), eine Si-Quelle wie etwa Kaolin, Pyrophyllit (Al₂Si₄O₁₀(OII)₂), Quarzstein (SiO₂) und Siliziumdioxid wie auch eine Mg-Quelle wie etwa Brucit (Mg(OH)₂), Magnesiumhydroxid und Magnesiumoxid ein.

Wenn die Keramik darüber hinaus wie in den Beispielen Cordierit ist, dessen Wärmeausdehnungskoeffizient sich aus seiner Kristallorientierung ergibt, ist es eher vorzuziehen, statt isotroper Teilchen anisotrope Teilchen, wie etwa lamellare, nadelförmige oder säulenförmige Teilchen aus Talk, Kaolin usw., zu verwenden, um einen geringeren Wärmeausdehnungskoeffizienten beizubehalten.

Abgesehen davon kann die Schmelzpunktsenkungskomponente auch durch verschiedene andere Verfahren als das vorstehend genannte Verfahren aufgetragen werden. Zum Beispiel kann an dem Ende des Strukturkörpers, nachdem der dem Innenrandabschnitt 111 der Gitterwände entsprechende Bereich mit einer Blende abgedeckt wurde, längs der Kanäle eine die Schmelzpunktsenkungskomponente enthaltende Lösung aufgesprüht werden. Darüber hinaus kann die Lösung auch entlang einer ringförmigen Führung oder eines Diffuseurs gesprüht werden, der genau dem Bereich B entspricht.

Obwohl die Beispiele einen Cordieritwabenstrukturkörper beschreiben, der für einen Katalysatorhalter zur Reinigung von Abgasen eines Verbrennungsmotors zu verwenden ist, kann der erfindungsgemäße keramische Wabenstrukturkörper auch für andere Anwendungen, wie etwa als Filter zur Reinigung von Wasser usw. verwendet werden.

Die Erfindung wurde zwar unter Bezugnahme auf bevorzugte Ausführungsbeispiele beschrieben, doch sind darüber 60 hinaus im Rahmen des Schutzumfangs der Erfindung weitere Abwandlungen in Form und Detail möglich.

Patentansprüche

1. Keramischer Wabenstrukturkörper (1), mit: Gitterwänden (11), die eine große Anzahl als Fluidkanäle dienender Zellen (10) bilden; und einer den Umfang der Gitterwände (11) bedeckenden Außenwand (12), wobei zumindest ein in der Nähe der Außenwand gelegener Außenrandabschnitt (112) der Gitterwände einen dichteren Abschnitt enthält, der eine geringere

Porosität als ein innerhalb des Außenrandabschnitts gelegener Innenrandabschnitt (111) der Gitterwände hat.

- 2. Keramischer Wabenstrukturkörper nach Anspruch 1, wobei der sich aus der folgenden Gleichung ergebende Wert ΔPr nicht weniger als 5% beträgt:
- 5 $\Delta Pr = -(Pout Pin)/Pin$,

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

wobei Pout die Porosität des dichteren Abschnitts im Außenrandabschnitt (112) der Gitterwände und Pin die Porosität des Innenrandabschnitts (111) der Gitterwände ist.

- 3. Keramischer Wabenstrukturkörper nach Anspruch 1 oder 2, wobei die Dicke des Außenrandabschnitts (112) der Gitterwände nicht weniger als 1,2% des Abstands zwischen der Mitte des Körpers und der Innenseite der Außenwand (12) beträgt.
 - 4. Keramischer Wabenstrukturkörper nach Anspruch 1, 2 oder 3, wobei die Porosität des dichteren Abschnitts im Außenrandabschnitt (112) der Gitterwände allmählich von innen nach außen abnimmt.
 - 5. Keramischer Wabenstrukturkörper nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei die Dicke der Gitterwände (11) des Außenrandabschnitts (112) 0 bis 400% größer als die des Innenrandabschnitts (111) ist.
 - 6. Keramischer Wabenstrukturkörper nach einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei die Dicke der Gitterwände (11) in einem Grenzbereich zwischen dem Innen- und Außenrandabschnitt (111, 112) allmählich von außen nach innen abnimmt.
 - 7. Keramischer Wabenstrukturkörper nach einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei die Differenz des Wärmeausdehnungskoeffizienten zwischen dem Innen- und dem Außenrandabschnitt (111, 112) bei den Gitterwänden innerhalb von $\pm 0.5 \times 10^{-6}$ /°C liegt.
 - 8. Verfahren zur Herstellung eines keramischen Wabenstrukturkörpers (1), mit: Gitterwänden (11), die eine große Anzahl als Fluidkanäle dienender Zellen (10) bilden; und einer den Umfang der Gitterwände (11) bedeckenden Außenwand (12), wobei zumindest ein in der Nähe der Außenwand gelegener Außenrandabschnitt (112) der Gitterwände einen dichteren Abschnitt enthält, der eine geringere Porosität als ein innerhalb des Außenrandabschnitt (gelegener Innenrandabschnitt (111) der Gitterwände hat, dadurch gekennzeichnet, dass auf zumindest den Außenrandabschnitt (112) der Gitterwände (11) des Körpers eine Schmelzpunktsenkungskomponente aufgebracht wird, die den Schmelzpunkt eines den keramischen Wabenstrukturkörper bildenden Materials senkt, und der sich ergebende Körper dann wärmebehandelt wird, um den dichteren Abschnitt auszubilden.
- 9. Verfahren zur Herstellung eines keramischen Wabenstrukturkörpers nach Anspruch 8, wobei der Gehalt an Alkalimetallen und Erdalkalimetallen in der Schmelzpunktsenkungskomponente weniger als 0,5% beträgt.
 - 10. Verfahren zur Herstellung eines keramischen Wabenstrukturkörpers nach Anspruch 8 oder 9, wobei die Schmelzpunktsenkungskomponente auf den Außenrandabschnitt (112) der Gitterwände (11) auf eine Weise aufgebracht wird, bei der die Außenrandabschnitt von innen nach außen zunimmt.
 - 11. Keramischer Wabenstrukturkatalysator, wobei auf einem keramischen Wabenstrukturkörper (1) gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7 eine Katalysatorkomponente gehalten wird.
 - 12. Verfahren zur Herstellung eines keramischen Wabenstrukturkatalysators, wobei auf einem keramischen Wabenstrukturkörper (1) gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7 eine Katalysatorkomponente zum Halten gebracht wird.

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

- Leerseite -

Nummer: Int. Cl.⁷: Offenlegungstag:

-12

DE 100 60 659 A1 F 16 S 1/045. Juli 2001

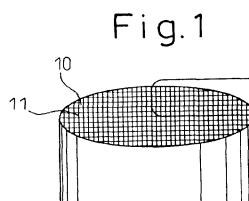


Fig.2

